日本国特許庁 02.05.03 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日 Date of Application:

2002年 4月10日

REC'D. 2 7 JUN 2003
WIPO PCT

出願番号 Application Number:

特願2002-108466

[ST.10/C]:

[JP2002-108466]

出 願 人
Applicant(s):

三洋化成工業株式会社トヨタ自動車株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 6日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Japan Patent Office 太阳信一郎



【書類名】 特許願

【整理番号】 P5535

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 75/04

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株

式会社内

【氏名】 大森 英樹

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 竹内 誉人

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 野村 真人

【特許出願人】

【識別番号】 000002288

【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】 100104813

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 信也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 159618

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エアバッグドア部を有するインストルメントパネル表皮成形用 材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 開裂用のティアラインが意匠面に表れないように形成された エアバッグドア部を一体に有するインストルメントパネル表皮成形用の材料であって、該材料が-60℃~-35℃のガラス転移温度を有する熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)からなることを特徴とするインストルメントパネル表皮成形用材料。

【請求項2】 前記(A)の熱機械分析針入方式による軟化開始温度と軟化終了温度の差が0~30℃であり、かつ軟化開始温度が135~200℃である請求項1記載の材料。

【請求項3】 前記(A)が高分子ジオールとジイソシアネートを主構成成分としてなり、該高分子ジオール中の芳香環含有量が19重量%以下である請求項1又は2記載の材料。

【請求項4】 前記(A)は、分散剤を含有する水中で形成させてなる水分散体から分離乾燥して得られる粉体(A1)である請求項1~3いずれか記載の材料。

【請求項5】 前記(A)、可塑剤(B)及び必要により添加剤(C)からなる請求項1~4いずれか記載の材料。

【請求項6】 前記(B)が下記一般式(1)

【化1】

[式中、Rは、それぞれ独立に、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数1~10の1価の炭化水素基であり、複数個のRは同一でも異なっていてもよい。R'

はハロゲンで置換されていてもよい炭素数2~15の2価の有機基を表し、 q は 0~6の整数を表す。]で示されるリン酸エステル(B1)である請求項5記載の材料。

【請求項7】 100~500μmの体積平均粒径を有し、かつ粒径が75μm以下の粒子の含量が20重量%以下の粉体である請求項1~6いずれか記載の材料。

【請求項8】 スラッシュ成形用材料である請求項1~7のいずれか記載の 材料。

【請求項9】 請求項1~8のいずれか記載の材料を成形してなることを特徴とする、開裂用のティアラインが意匠面に表れないように形成されたエアバッグドア部を一体に有する自動車用インストルメントパネル表皮。

【請求項10】 請求項1~8のいずれか記載の材料を加熱成形する工程、及び、前記工程で得られた成形物に、エアバッグドア部開裂用のティアラインを意匠面に表れないように形成する工程

からなることを特徴とする開裂用のティアラインが意匠面に表れないように形成 されたエアバッグドア部を一体に有する自動車用インストルメントパネル表皮の 製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は車両用のエアバッグドア部を有するインストルメントパネルの表皮用 材料に関する。さらに詳しくは、エアバッグ展開用のティアラインが意匠面に表 れないように形成されたエアバッグドア部を一体に有するインストルメントパネ ル表皮用材料に関する。

[0002]

【従来の技術】

エアバッグが内部に配設されたインストルメントパネルには、所要時にエアバッグを展開させるためのティアラインがエアバッグドア部に設けられている。このティアラインは、従来のパネルではドア部の開裂が容易なようにパネル表皮の

表裏両方から入れられるが、外部の意匠面に表れると美観を損ねるため、ティア ラインが意匠面に表れないように表皮の裏面にのみ形成する等の工夫をされたエ アバッグドア部を一体に有するインストルメントパネルが提案されている。

しかし、該インストルメントパネルに従来のパネルに使用されている軟質のポリ塩化ビニル系粉末材料を使用すると、可塑剤の経時的な揮散による樹脂の脆化、収縮が起こるので、エアバッグ展開時にティアライン以外の部分においても開裂が起きてしまう。このような問題点に対応するために適度に架橋された熱可塑性ポリウレタン樹脂材料が提案されている。(例えば、特開2001-40056号公報)

[0003]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記提案によって問題点が充分改善されたとは言い難い。本発明の課題は、ティアラインが意匠面に表れないように形成されたエアバッグドア部を一体に有するインストルメントパネルにおいて、広い使用条件においてエアバッグ展開時にティアラインに沿って開裂が起き、その他の部分で開裂が起きにくい表皮成形用材料を提供することである。

[0004]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は、開裂用のティアラインが意匠面に表れないように形成されたエアバッグドア部を一体に有するインストルメントパネル表皮成形用の材料であって、該材料が−60℃~−35℃のガラス転移温度を有する熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)からなるインストルメントパネル表皮成形用材料;該材料を成形してなる、開裂用のティアラインが意匠面に表れないように形成されたエアバッグドア部を一体に有する自動車用インストルメントパネル表皮;該材料を加熱成形する工程、及び、上記工程で得られた成形物に、エアバッグドア部開裂用のティアラインを意匠面に表れないように形成する工程からなる開裂用のティアラインが意匠面に表れないように形成されたエアバッグドア部を一体に有する自動車用インストルメントパネル表皮の製造方法である。

[0005]

【発明の実施の形態】

本発明のインストルメントパネル表皮成形用材料は、熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)からなる。上記(A)のガラス転移温度(以下Tgと略記する)は-6 0℃~-35℃、好ましくは-45℃~-35℃である。Tgは示差走査熱量計(以下DSCと略記する)を用いて測定することができる。

(A)のTgが-35℃を越えると特に低温下の条件のとき等においてエアバッグ展開時にティアライン以外の部分においても開裂が起きやすくなる。なお、ポリウレタン樹脂のTgは-60℃が下限とされている。

[0006]

本発明において上記(A)としては特に限定されず、例えば、高分子ジオールとイソシアネートとを主構成成分としてなるもの、例えば、過剰の脂肪族系ジイソシアネート(a1)と、数平均分子量500~10,000の高分子ジオール(a2)及び必要により低分子ジオール(a3)とから誘導されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a)と、伸長剤(b1)及び停止剤(b2)とからなるものが使用できる。

また、(b2)は該(a)の構成成分となってもよい。

[0007]

以下本発明における上記熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)について説明する。 イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a)

1. 脂肪族系ジイソシアネート(a 1)

上記脂肪族系ジイソシアネート(a1)としては、例えば、①炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)2~18の脂肪族ジイソシアネート[1,2-エチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、1,12ードデカメチレンジイソシアネート、リジンシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチルー2,6-ジイソシアナトヘキサノエート等];②炭

素数4~15の脂環族ジイソシアネート [イソホロンジイソシアネート(IPD I)、4,4'ージシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)、1,4ーシクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2ーイソシアナトエチル)ー4ーシクロヘキセン等];③炭素数8~15の芳香脂肪族ジイソシアネート [mー及び/またはpーキシリレンジイソシアネート(XDE)、α,α,α',α'ーテトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMXDI)等];④これらのジイソシアネートの変性物(カーボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレア基等を有するジイソシアネート変性物等);及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる

[0008]

これらのうち好ましいものは、①炭素数2~18の脂肪族ジイソシアネート、及び②炭素数4~15の脂環族ジイソシアネートであり、さらに好ましいものはこれらのうち対称構造を有するもの、例えば、1,2-エチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、HDI、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、水添MDI、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、XDI及びTMXDIが挙げられる。特に好ましいものはHDIである。

[0009]

2. 高分子ジオール (a 2)

上記高分子ジオール(a2)としては、例えば、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール及びこれら2種以上の混合物が挙げられる。

[0010]

上記ポリエステルジオールとしては、例えば、①ジオール(低分子ジオール及び/又はポリエーテルジオールとジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体 [酸無水物、低級アルキル(炭素数 1~4)エステル、酸ハライド等]との縮合重合によるもの等);②上記ジオールを開始剤としてラクトンモノマー、アルキレンカーボネート、又はジカルボン酸無水物及びアルキレンオキサイド(以下AOと略記)を開環重合したもの等;及びこれらの2種以上の混合物が挙げられ



[0011]

上記低分子ジオールの具体例としては、例えば、炭素数 2~1 8の脂肪族ジオール類 [直鎖ジオール(エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3ープロパンジオール、1,4ーブタンジオール(1,4ーBG)、1,5ーペンタンジオール、1,6ーヘキサンジオール等)、分岐鎖を有するジオール(プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3ーメチルー1,5ーペンタンジオール、2,2ージエチルー1,3ープロパンジオール、1,2ー、1,3ーもしくは2,3ーブタンジオール等)等];炭素数3~18の環状基を有するジオール類 [例えば、特公昭45-1474号公報記載のもの;炭素数3~30の脂肪族環状基含有ジオール(1,4ーピス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、水添ピスフェノールA等);炭素数6~15の芳香族環状基含有ジオール((mー、及びpー)キシリレングリコール);ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF及びジヒドロキシナフタレンからなる群より選ばれる少なくとも1種のAO付加物(付加モル数2~6);ビス(2ーヒドロキシエチル)テレフタレート等]及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0012]

上記AOとしては、例えば、エチレンオキサイド(EO)、プロピレンオキサイド(PO)、1, 2-、1, 3-、1, 4及び2, 3-ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、炭素数 $5\sim10$ またはそれ以上の $\alpha-$ オレフンオキサイド、エピクロルヒドリン及びこれらの2種以上の混合物(ブロックまたはランダム付加)が挙げられる。

[0013]

上記①におけるジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の具体例としては、例えば、炭素数4~15の脂肪族ジカルボン酸[コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸等]、炭素数8~12の芳香族ジカルボン酸[テレフタル酸、イソフタル酸等]、これらのエステル形成性誘導体[酸無水物、低級アルキルエステル(ジメチルエステル、ジエ

チルエステル等)、酸ハライド(酸クロライド等)等]及びこれらの2種以上の 混合物が挙げられる。

[0014]

上記②におけるラクトンモノマーとしては、例えば、炭素数 $3 \sim 1$ 8 のラクトンモノマーが挙げられ、 γ ーブチロラクトン、 ϵ ーカプロラクトン、 γ ーバレルラクトン及びこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

上記②におけるアルキレンカーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートが挙げられる。

上記②におけるジカルボン酸無水物としては、例えば、無水コハク酸及び無水 フタル酸が挙げられる。

上記AOとしては、例えば、上に挙げたものが挙げられる。

[0015]

上記ポリエーテルジオールとしては、例えば、2個の水酸基含有化合物(例えば上記低分子ジオール、2個のフェノール類等)にAO(上記のもの)が付加した構造の化合物及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0016]

上記2価のフェノール類としては、例えば、ビスフェノール類 [ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等]、単環フェノール類 [カテコール、ハイドロキノン等] 等が挙げられる。

[0017]

これらのうち好ましいものは、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMG)である。

[0018]

これら高分子ジオール(a2)のうちで好ましいものはポリエステルジオールであり、更に好ましくは低分子ジオールとジカルボン酸との重縮合物である。

[0019]

該(a2)の数平均分子量は好ましくは500~10,000、さらに好ましくは800~5,000、特に好ましくは900~3,000である。(a2)の数平均分子量は、ソフト感が得られることから500以上が好ましく、充分な

強度が発現することから10,000以下が好ましい。

なお、ここでいう数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)を用い、ポリスチレン等の分子量標準サンプルから得た検量線を基に 算出できる。以下、数平均分子量は本方法で測定する。

Tgの観点から上記(a2)中の芳香環含有量が19重量%以下が好ましく、 さらに好ましくは11重量%以下である。

[0020]

3. 低分子ジオール (a3)

該(a2)と共に必要により使用される低分子ジオール(a3)としては、例 えば、上記ポリエステルジオールの出発物質として例示した化合物が使用できる 。該(a3)として好ましいものは対称構造を有するジオール(a31)である

上記(a31)の具体例としては、例えば、炭素数2~18の脂肪族直鎖ジオール類(エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3ープロパンジオール、1,4ーブタンジオール、1,5ーペンタンジオール、1,6ーヘキサンジオール等);炭素数3~30の脂肪族環状基含有ジオール[1,4ービス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1,4ーシクロヘキサンジオール、水添ビスフェノールA等];炭素数6~15の芳香族環状基含有ジオール[pーキシリレングリコール;ハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFからなる群より選ばれる少なくとも1種のAO付加物(AOとしてはEO、1,4ーブチレンオキサイド、平均付加モル数2~6、但し2個の水酸基の付加モル数は同数とする。)等]が挙げられる。

[0021]

上記(a)は、その遊離イソシアネート基含量は好ましくは1~10重量%、 さらに好ましくは2~6重量%である。

[0022]

熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)は、上記(a)に伸長剤(b1)、及び必要に応じて停止剤(b2)を反応させることにより得られる。以下説明する。

[0023]

4. 伸長剤(b1)

上記(b1)としては、例えば、炭素数2~18の脂肪族ジアミン及び/又は低分子ジオール及び/又は水が挙げられる。

上記脂肪族ジアミンとしては、例えば、炭素数 $4 \sim 15$ の脂環族ジアミン [4 , 4 ' ージアミノー3 , 3 ' ージメチルジシクロヘキシルメタン、4 , 4 ' ージタクロヘキシルメタンジアミン、シクロヘキサンー1 , 4 ージアミン、イソホロンジアミン (IPDA)等];炭素数 $2 \sim 18$ の脂肪族ジアミン [1 , 2 ーエチレンジアミン、1 , 4 ーテトラメチレンジアミン、1 , 6 ーヘキサメチレンジアミン (HDA)、1 , 8 ーオクタメチレンジアミン、1 , 12 ードデカメチレンジアミン等];芳香脂肪族ジアミン [キシリレンジアミン、 α , α ', α 'ーテトラメチルキシリレンジアミン等];炭素数 $3 \sim 17$ のカーボネート系ジアミン、例えばビス(2 ーアミノエチル)カーボネート;ポリオキシエチレンジアミン(分子量500以下);成びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0024]

上記低分子ジオールとしては、例えば、上記ポリエステルジオールの出発物質 として例示した化合物が使用できる。これらのうち好ましいものは対称構造を有 するジオールである。

[0025]

これらのうち(b 1)として好ましいものは脂肪族ジアミンであり、さらに好ましいものは対称構造を有するジアミン(b 1 1)である。(b 1 1)としては、炭素数 $4 \sim 1$ 5 の脂環式ジアミン、例えば4 , 4 ' - ジシクロヘキシルメタンジアミン、シクロヘキサン-1 , 4 - ジアミン;上記の炭素数 $2 \sim 1$ 8 の直鎖アルキレンジアミン;炭素数 $8 \sim 1$ 5 の芳香脂肪族ジアミン、例えばp - キシリレンジアミン、 α , α , α ' , α ' - テトラメチルキシリレンジアミン;炭素数 $3 \sim 1$ 7 のカーボネート系ジアミン、例えばビス(2 - アミノエチル)カーボネート;ポリオキシエチレンジアミン(分子量 5 0 0 未満); ポリオキシテトラメチレンジアミン(分子量 5 0 0 未満); 及びこれらの 2 種以上の混合物が挙げられ

る。

特に好ましいものは1,6-ヘキサメチレンジアミンである。

[0026]

5. 停止剤(b2)

上記(b2)としては、例えば、炭素数 $2\sim1$ 8の脂肪族モノアミン及び/又は低分子モノオールが挙げられる。

上記脂肪族モノアミンとしては、例えば、モノアルキルアミン [メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等];ジアルキルアミン [ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン等];モノー及びジーアルカノールアミン [モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等]及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

上記低分子モノオールとしては、例えば、脂肪族アルコール [メタノール、エタノール、イソプロパノール、nーブタノール、2ーエチルヘキサノール、1ーオクタノール等];脂肪芳香族アルコール [ベンジルアルコール等]が挙げられる。

これらのうち好ましいものは脂肪族アルコール及び脂肪族モノアミンであり、 さらに好ましいものは1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ジプロピル アミン及びジブチルアミンである。

[0027]

熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)の製造において、上配(a)を形成する際の上記(a 1)、上記(a 2)及び上記(a 3)のモル比は、(a 1)1モルに対し、(a 2)は好ましくは 0.1~0.9モル、さらに好ましくは 0.2~0.8モル、(a 3)は好ましくは 0~0.2モル、さらに好ましくは 0.05~0.15モルである。また、上記(b 2)を使用する場合は(a 1)1モルに対し(b 2)は好ましくは 0.03~0.2モルである。

[0028]

熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)の製造方法としては特に限定されず公知の方法により製造されるが、例えば以下の方法が例示できる。

①過剰の脂肪族系ジイソシアネート (a1) と、高分子ジオール (a2) 及び必

要により低分子ジオール (a3) とから誘導されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (a) と、伸長剤 (b1) 及び停止剤 (b2) とを反応させる方法。

②過剰の脂肪族系ジイソシアネート(a1)と、高分子ジオール(a2)、停止剤(b2)及び必要により低分子ジオール(a3)とから誘導されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(a)と、伸長剤(b1)とを反応させる方法が挙げられる。

[0029]

本発明においては上記(A)は粉体であることが好ましい。本発明で用いられる(A)の粉体(A1)の製造方法としては特に限定されないが、例えば以下の方法が例示できる。

- ①上記方法で製造されたブロック状またはペレット状の(A)を冷凍粉砕法、氷結粉砕法等の方法で粉砕し、(A1)を得る方法。
- ②上記方法で製造された(A)を溶解しない有機溶剤(n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン等)中で(A)の非水分散体を形成させ、該非水分散体から(A)を分離乾燥し、(A1)を得る方法(例えば特開平04-255755号公報明細書に記載の方法)。
- ③分散剤を含有した水中で上記方法で製造された(A)の水分散体を形成させ、 該水分散体から(A)を分離乾燥し、(A1)を得る方法(例えば、特開平07 -133423号及び特開平08-120041号各公報明細書に記載の方法等)。

これらのうちでは、多量の有機溶剤を使用せずしかも所望の粒度の粉体が容易 に得られる点で③の方法が好ましい。

[0030]

上記(A)の形成反応において、ウレタンプレポリマー(a)のイソシアネート基1当量に対する上記(b1)の当量比は、通常0.2~1.5当量、好ましくは0.3~1.3当量であり、また上記(b2)の当量比は、通常0.02~0.2当量、好ましくは0.05~0.15当量である。

熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)の数平均分子量は好ましくは10,000~

50,000、さらに好ましくは15,000~30,000である。成形体の破断強度の観点から10,000以上が好ましく、熱溶融時の溶融粘度の観点から50,000以下が好ましい。

[0031]

熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)は熱機械分析針入方式による軟化開始温度と軟化終了温度の差が0~30℃であり、かつ軟化開始温度が135~200℃であることが好ましい。軟化開始温度と軟化終了温度の差はシャープメルト性の観点から30℃以下が好ましい。また軟化開始温度はブロッキングの観点から135℃以上が好ましく、成形温度における熱溶融性の観点から200℃以下が好ましい。

ここで、熱機械分析針入方式による軟化温度の測定条件は、昇温速度5℃/分、荷重5g、針直径0.5mmである。上記熱機械分析針入方式は、例えば、斎藤安俊著「物質科学のための熱分析の基礎」 [1990年共立出版発行] 350 頁や日本熱測定学会編「新熱分析の基礎と応用」 [(株)リアライズ社発行] 68頁に記載された方法である。

熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)の熱機械分析針入方式による軟化開始温度と軟化終了温度との差を0~30℃とするためには、例えば、上記(A)の構成成分として、脂肪族系ジイソシアネート(a1)として上述の対称構造を有するものを、低分子ジオール(a3)として上述の対称構造を有する低分子ジオール(a31)を、また、伸長剤(b1)として上述の対称構造を有するジアミン(b11)及び/又は上述の対称構造を有する低分子ジオールを、それぞれ使用すればよい。

[0032]

本発明のインストルメントパネル表皮成形用材料は、上記(A)のみからなるものでもよく、更に可塑剤(B)を含有していてもよく、必要によりこれらに更に添加剤(C)が配合されていてもよい。

[0033]

上記(B)としては特に限定されず公知のものが使用できる。例えば、リン酸エステル(B1);ポリアルキレングリコールの芳香族モノカルボン酸ジエステ

ル (B2);フタル酸と炭素数2~18のアルコールのジエステル [フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチルベンジル、フタル酸ジイソデシル等];脂肪族2塩基酸と炭素数2~18のアルコールのジエステル [アジピン酸ジー2-エチルヘキシル、セバシン酸-2-エチルヘキシル等];トリメリット酸と炭素数2~18のアルコールのトリエステル [トリメリット酸トリー2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリオクチル等];脂肪酸と炭素数2~18のアルコールのエステル [オレイン酸ブチル等]; 及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0034]

上記 (B1) としては、例えば、下記一般式 (1) で示されるものが挙げられる。

[0035]

【化2】

[0036]

式中、Rは、それぞれ独立に、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数 $1\sim1$ 0の 1 価の炭化水素基であり、複数個のRは同一でも異なっていてもよい。R'は炭素数 $2\sim1$ 5の 2 価の有機基を表す。 q は $0\sim6$ 、好ましくは $1\sim6$ の整数を表す。

Rとしては、例えば、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基(メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基等)、炭素数1~6のアルキル基で置換されていてもよい芳香族炭化水素基(フェニル基、キシレニル基、クレジル基、エチルベンジル基、ブチルベンジル基等)及びこれらのハロゲン置換された基が挙げられる。好ましいのはフェニル基、アルキルフェニル基、又はハロゲン置換フェニル基である。

[0037]

R'としては、例えば、炭素数 2~15の脂肪族炭化水素基(エチレン基、プロピレン基、n-ブチレン基、t-ブチレン基、ヘキシレン基等)、炭素数 6~15の硫黄又は酸素原子を含んでもよい2価の芳香族炭化水素基[フェニレン基、ビフェニレン基、-Ph-C(CH₃)₂-Ph-、-Ph-SO-Ph-(Phはフェニレン基を示す)、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等)の水酸基を除いた残基等]及びこれらのハロゲン置換された基が挙げられる。

好ましいのは、炭素数 6~1 5 の硫黄又は酸素原子を含んでもよい 2 価の芳香 族炭化水素基である。

[0038]

上記(B2)としては、下記一般式(2)で示されるものが挙げられる。

[0039]

【化3】

[0040]

式中、 R^1 及び R^2 は同一または異なる芳香族モノカルボン酸残基、Aは炭素数 $2\sim4$ のアルキレン基を表し、n は $2\sim2$ 5 の整数を表す。

[0041]

 R^{1} 及び R^{2} としては、例えば、炭素数 $1\sim10$ のアルキル基及び/またはハロゲン(C1、Br等)で核置換(置換度 $1\sim3$)されていてもよい芳香族炭化水素基(フェニル基、トルイル基、キシレニル基、4 ーブチルフェニル基、2 、4 ージブチルフェニル基、2 ーメチルー4 ークロロフェニル基、ノニルフェニル基等)が挙げられる。

また、Aとしては、例えば、炭素数 $2 \sim 4$ の直鎖または分岐のアルキレン基(エチレン基、1, 2 -及び1, 3 -プロピレン基、1, 2 -、2, 3 -、1, 3

-、1, 4 - 7 + 1

[0042]

[0043]

上記(B)の配合割合は、上記(A)100重量部あたり2~80重量部が好ましく、さらに好ましくは5~50重量部である。成形時の溶融粘度の観点から(B)は2重量部以上が好ましく、経時的なブリードアウトの観点から80重量部以下が好ましい。

[0044]

添加剤(C)としては、例えば、顔料、安定剤及びその他の添加剤が挙げられる。

[0045]

顔料としては有機顔料及び/または無機顔料を使用することができる。その配合量は特に限定されないが、上記(A)100重量部あたり、0.5~5重量部が好ましい。

有機額料としては、例えば、不溶性アゾ額料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられ、無機系顔料としては、例えば、クロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物、硫化セレン化合物、金属塩類(硫酸塩、珪酸塩、炭酸塩、燐酸塩等)、金属粉末、カーボンブラック等が挙げられる。

[0046]

安定剤としては、例えば、酸化防止剤及び/または紫外線吸収剤を使用することができる。その配合量は特に限定されないが、上記(A)100重量部あたり、0.01~5重量部が好ましい。

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系 [2,6-ジーt-ブチルーpー クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール等];ビスフェノール系 [2,2' ーメチレンビス (4 ーメチルー6 ー t ーブチルフェノール) 等]; リン系 [トリフェニルフォスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト等]等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系 [2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシー4-メトキシベンゾフェノン等];ベンゾトリアゾール系 [2-(2*-ヒドロキシー5*-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等]、サリチル酸系 [フェニルサリシレート等];ヒンダードアミン系 [ビス(2,2,6,6-テトラメチルー4-ピペリジル)セバケート等]等が挙げられる。

[0047]

その他の添加剤としては、例えば、ブロッキング防止剤、離型剤、耐熱安定剤、 、難燃剤等が挙げられる。

[0048]

本発明の表皮成形用材料の製造方法は特に限定されないが、例えば上記(A)

- 、(B) 及び(C) を用いる場合、以下の方法が例示できる。他の配合も準じて 行うことができる。
- ①上記(A1)、(B)及び(C)を一括して混合装置で混合する方法。
- ②あらかじめ上記(B)及び(C)を混合しておき、これを上記(A1)と混合する方法。
- ③上記(A1)を製造する任意の段階であらかじめ上記(B)及び(C)の一部または全部を含有させておく方法。

これらのうち製造工程の簡略化の点から②の方法が好ましい。

[0049]

本発明の表皮成形用材料の製造において、その製造装置は特に限定されず、公 知の粉体混合装置を使用することができる。

粉体混合装置としては、例えば、高速剪断混合装置〔ヘンシェルミキサー(商品名)等〕、低速混合装置〔ナウタミキサー、プラネタリーミキサー等〕等が挙 げられる。

[0050]

本発明の表皮成形用材料の体積平均粒径は、好ましくは100~500μm、特に好ましくは130~200μmである。粉体流動性及びスラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込むという観点から、100μm以上が好ましく、成形表皮のピンホール発生の観点から、500μm以下が好ましい。

また、75μm以下の粒子の割合は好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは15重量%以下である。影粉塵による作業環境、粉体流動性及びスラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込むという観点から20重量%以下が好ましい。

なお、ここでいう体積平均粒子径は、レーザー式光散乱法で測定した篩い下50%の粒子径の値である。測定機器としては、例えばマイクロトラックHRA粒度分析計9320-X100(日機装株式会社製)が挙げられる。

[0051]

本発明の表皮成形用材料はスラッシュ成形法に好適に適用することができる。 該スラッシュ成形では、パウダー状にした本発明の表皮成形用材料が入ったボックスと200~280℃に加熱した金型を共に揺動回転させ、パウダーを型内で溶融流動させた後冷却固化させ、表皮を製造する。

本発明の表皮成形用材料で成形されたインストルメントパネル表皮の厚さは、 $0.5\sim1.5\,\mathrm{mm}$ が好ましい。

[0052]

本発明の表皮は、上に詳述した本発明のインストルメントパネル表皮成形用材料を成形してなる開裂用のティアラインが意匠面に表れないように形成されたエアバッグドア部を一体に有する自動車用インストルメントパネル表皮である。本発明の表皮成形用材料で成形されるインストルメントパネル表皮は、エアバッグドア部を一体に有するものであり、エアバッグドア部には意匠面に表れないように形成された開裂用のティアラインを有している。

該インストルメントパネル表皮の例としては、特開平10-86703号公報 に挙げられたものがあり、そこで開示されているポリ塩化ビニルに代わって本発 明の表皮成形用材料を用い同様に成形された表皮が挙げられる。

[0053]

本発明のイントスルメントパネル表皮の製造は、上述の材料を加熱成形する工

程、及び上記工程で得られた成形物に、開裂用ティアラインを意匠面に表れないように形成する工程からなる製造方法によって好適に実施することができる。

上記加熱成形する工程は特に限定されず、公知の方法を用いることができ、例 えば、通常イントスルメントパネル表皮の製造で行われているスラッシュ成形の 工程であってよい。

上記ティアラインを形成する工程は特に限定されず、公知の方法を用いることができ、例えば、レーザー加工、刃押圧加工等によってインストルメントパネルの裏面側に形成する工程であってよい。

このティアラインは、エアバッグ展開時にティアラインに沿って表皮材の開裂が起こるものである。

[0054]

【実施例】

以下、製造例、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下の記載において「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

[0055]

<試験方法>

各物性値は以下の試験方法で測定した。

- (1) Tg:DSC [型名:DSC220C、メーカー:セイコー電子工業(株) 製] を使用し窒素中で測定した。測定前段階として常温から100℃まで昇温後-100℃まで降温した。再U-100℃から昇温速度毎分20℃で100℃まで昇温しながらその間に測定を行った。
- (2) 数平均分子量:ゲルパーミエーションクロマトグラフィー [型名:HLC 8220、メーカー:東ソー(株)製]を使用し溶媒にN,Nージメチルフォルムアミドを用いて測定した。
- (3)体積平均粒径(以下平均粒径と記す。):マイクロトラックHRA粒度分析計9320-X100[日機装(株)製]で測定した篩い下50%の粒子径の値である。
 - (4)軟化開始温度(以下STi)及び軟化終了温度(以下STe):

試料ウレタン樹脂粉末を190℃で2分間プレス成形し膜厚800~1200 μ mのフィルムを作成した。このフィルムを試料として、STi(℃)及びSTe(℃)は、熱機械分析装置「サーモフレックスTMA8140」及び「TAS100」(理学電機株式会社製)を使用し、熱機械分析針入方式(以下、TMAと記す)により求めた。TMAチャートにおいて、「JIS K7121-1987、P.5、図3、階段状変化」の方法に準じて、STiは補外がラス転移開始温度(Tig)と同じ方法で、STeは補外ガラス転移に関いて、STiは補外がラス転移開始温度(Tig)と同じ方法で、STeは補外ガラス転移終了温度(Teg)と同じ方法でそれぞれ求めた。(TMA測定条件:昇温速度5℃/分、荷重5g、針直径0.5 mm。)

[0056]

以下の製造例において使用したポリオールIはポリブチレンアジペートジオール (数平均分子量1000)、ポリオールIIはポリヘキサメチレンイソフタレートジオール (数平均分子量900)、ポリオールIIIはポリカプロラクトンジオール (数平均分子量1000)、モノアミンはジ(nーブチル)アミン、添加剤は耐光安定剤チヌビン571 (チバスペシャリティーケミカルズ(株)社製)である。

[0057]

製造例1~4、比較製造例1~2

表1の配合により、以下のようにしてイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー溶液を得た。

すなわち、撹拌棒及び温度計をセットした4つロフラスコに、ポリオール、低分子ジオール、低分子モノオール、及び添加剤を投入し110℃で溶解した。続いてジイソシアネートを投入し、85℃で6時間反応を行い、60℃に冷却後、テトラヒドロフラン(以下THFと略記する。)130部を加え(製造例2では、モノアミンを、60℃に冷却後に加えた)、均一とし、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー溶液を得た。得られたウレタンプレポリマー(プレポリマー1~6)の遊離イソシアネート含量を併せて表1に記載した。

[0058]



		製	比較製造例			
•	1	2	3	4	1	2
ポリオール I(部)	674	274	646		149	
ポリオール II(部)	-	402			504	672
ポリオール III(部)			_	521	-	
1,4-BG(部)	6.3			11.7	7.1	
1-オクタノール(部)	, 13.5		14.2	14.2	13.6	13.6
モノアミン(部)		13.5	_			
HDI(部)	172	177	206		192	181
水添 MDI(部)			_	319		
添加剤	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
THF	130	130	130	130	130	130
プレポリマーNo.	1	2	3	4	5	6
NCO 含量(%)	2.3	2.4	4.4	4.3	2.5	2.3

[0059]

製造例5

ジアミンのMEKケチミン化物の製造

ジアミン(HDA又はIPDA)と過剰のMEK(ジアミンに対して4倍モル量)を80℃で24時間還流させながら生成水を系外に除去した。その後減圧で未反応のMEKを除去しそれぞれ対応するジアミンのMEKケチミン化物を得た

[0060]

製造例1-1、2-1、3-1、4-1、比較製造例1-1、2-1

表2に示す配合により、以下の手順によってポリウレタン樹脂粉末F1~F6 を得た。

すなわち、ビーカー内にプレポリマー、製造例5で得たケチミン化物を投入し、そこにサンスパールPS-8 [三洋化成工業(株)製]1.3部を溶解した分散水溶液340重量部を添加し、ウルトラディスパーザー(ヤマト科学製)を使用して回転数9000rpmで1分間混合した。表中、ケチミン化合物IはHDAのMEKケチミン化物であり、ケチミン化合物IIはIPDAのMEKケチミン化物である。

この混合液を撹拌棒及び温度計をセットした4つ口フラスコに移し、50℃で 10時間反応を行った。反応終了後濾別、乾燥を行い、ポリウレタン樹脂粉末(F1~F6)を調製した。得られた樹脂の数平均分子量、Tg、平均粒径、STi、軟化開始温度と軟化終了温度の差(以下ΔST)、高分子ジオール(a2)中の芳香環含有量(重量%)を測定した結果を併せて表2に示した。

[0061]

【表2】

	製造例				比較製造例		
	1-1	2-1	3-1	4-1	1-1	2-1	
プレポリマー	1	2	3	4	5	6	
(部)	100	100	100	100	100	100	
ケチミン化合物 I							
(部)	5.45	5.64		-	6.1	2.88	
ケチミン化合物 I							
I (部)		-	13.2	12.8			
樹脂粉末 No.	F1	F2	F3	F4	F5	F6	
Mn×1000	23	26	26	20	26	25	
Tg(°C)	-55	-37	60	-55	-25	-5	
平均粒径(µm)	150	153	151	150	152	150	
STi(°C)	140	145	135	140	155	160	
ΔST(°C)	20	30	30	30	35	35	
芳香環含有量(%)	0	16	0	. 0	20.5	27	

[0062]

実施例1~4、比較例1~3

比較例 3 以外は表 3 に示すポリウレタン樹脂粉末をそれぞれ使用し、以下の手順でスラッシュ成形用材料 S 1 \sim S 6 を得た。比較例 3 ではポリウレタン樹脂粉末の代わりに市販のスラッシュ成形用ポリ塩化ビニルパウダー $[Tg:-60^{\circ}]$ 、 $STi:160^{\circ}$ 、 $\Delta ST:20^{\circ}]$ を使用して材料 S 7 を得た。

すなわち、ポリウレタン樹脂粉末(比較例3ではポリ塩化ビニルパウダー)100部、可塑剤としてCR741 [大八化学(株)社製、一般式(1)においてRがフェニル基、R'がビスフェノールAから2個の水酸基を除いた2価の基であるリン酸エステル]を18部、及び添加剤として、酸化チタン「タイペークR-820」、石原産業(株)製]1.5部、離型剤KF-101 [エポキシ変性ジメチルシリコーン、信越化学(株)製]0.05部をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。

混合後、100℃で1時間熟成した後40℃まで冷却し、ブロッキング防止剤

- · · ·

フタル酸マレイミド樹脂粉末(平均粒子径 3 μm、融点 2 8 0 °C) 1 部を添加して、スラッシュ成形用材料 (S 1 ~ S 7) を得た。得られた材料の T g、体積平均粒径、粒子径が 7 5 μ m以下の粒子の含量(重量%)を測定した。結果を併せて表 3 に示した。

[0063]

【表3】

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	
樹脂粉末	F1	F2.	F3	F4	F5	F6	S-130	
成形材料 No.	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	
Tg(°C)	-50	-35	-54	-50	-25	-5	-60	
体積平均粒径(μm)	160	163	161	160	162	160	140	
75μm 以下の 粒子の割合(%)	13	11	15	10	12	12	3	

[0064]

<評価方法>

実施例1~4及び比較例1~3で得たスラッシュ成形用材料S1~S7を、それぞれ220℃に加熱した金型に30秒間接触させ熱溶融後未溶融の粉末を除去し、室温中で1分間放置した後、水冷して成形シートを作成した。

得られたS1~S7の各成形シートをモールド内にセットした状態でその上にウレタンフォーム形成成分 [EOチップドポリプロピレントリオール (数平均分子量5,000)95部、トリエタノールアミン5部、水2.5部、トリエチルアミン1部及びポリメリックMDI61.5部からなる]を添加し発泡密着させ、S1~S7の各表皮層を有するウレタンフォーム成形体を得た。これらの成形体を120℃の循風乾燥器内で500時間熱処理した後、該成形体からウレタンフォームをとり除いた。熱処理前後の各成形シート(表皮層)について、下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表4に示す。

[0065]

【表4】

		実施例				比較例			
ł		1	2	3	4	1	2	3	
1 0\ -/ L	熱処理前	-50	-35	-54	-50	-25	- 5	-60	
	熱処理後	-50	-35	-54	-50	-25	-5	-30	
折り曲げ 試験	熱処理前	0	0	0	0	×	×	0	
	熱処理後	0	0	0	0	×	×	×	
収縮率(%)		0	0	0	0	0	0	-, 5	

[0066]

(1) Tg:上記方法に同じ。

(2) 折り曲げ試験:

成形シートを-35℃で1時間放置した後、180度に折り曲げ、折り曲げた 個所の割れの有無を観察した。

割れが有り。×

割れが無し。〇

(3) 収縮率

200mm×200mmのシートの表面に各辺から10mm内側に平行に基準線を記入した。2本の平行線の間隔を少なくとも3ヶ所以上正確に測定して縦、横それぞれの平均値を求めて原寸法とした。シートを110℃オーブンに入れ、800時間経過後、オーブンより取り出し、室温に24時間放置後再び寸法を測定し、下式より収縮率を求めた。

収縮率(%)=100×[原寸法(mm)-加熱後の寸法(mm)]/原寸法(mm)

[0067]

【発明の効果】

本発明のインストルメントパネル表皮成形用材料である熱可塑性ポリウレタン 樹脂は、-60℃~-35℃のガラス転移温度を有する。このTgは熱処理を経 ても変化しない。また、本発明の材料を用いて成形された成形体は低温下の折り 曲げ試験でも割れが生じない。また、熱による収縮がなく成形の寸法精度を保つ ことができる。

上記効果を奏することから本発明の表皮成形用材料は、インストルメントパネ

ル表皮のエアバッグドア部に開裂用のティアラインが意匠面に表れないように形成されたエアバッグドア部を一体に有するインストルメントパネル表皮の製造に特に有用である。本発明のインストルメントパネル表皮は、上述の材料を使用するので、ティアライン以外の部分において開裂が起こりにくい性能を有する。本発明の製造方法は、上述の材料を用いて上述の本発明の表皮を好適に製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ティアラインが意匠面に表れないように形成されたエアバッグドア部 . を一体に有するインストルメントパネルにおいて、エアバッグ展開時に正常な開 裂が起こる表皮用材料を提供する。

【解決の手段】 -60℃~-35℃のガラス転移温度を有する熱可塑性ポリウレタン樹脂の粉体からなる表皮成形用の材料。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-108466

受付番号 50200523694

書類名特許願

担当官 第六担当上席 0095

作成日 平成14年 4月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 4月10日

出願人履歴情報

識別番号

[000002288]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

氏 名 三洋化成工業株式会社

2. 変更年月日 2003年 4月 7日

[変更理由] 名称変更

住 所 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

氏 名 三洋化成工業株式会社

出願人履歴情報

識別番号

[000003207]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県豊田市トヨタ町1番地

氏 名 トヨタ自動車株式会社